

**RESIDUAL-INK DETERMINING METHOD**

Patent Number: JP3238345  
Publication date: 1991-10-24  
Inventor(s): OTANI YASUTO; others: 02  
Applicant(s): NIPPON KAMIPARUPU KENKYUSHO:KK  
Requested Patent: ☐ JP3238345  
Application Number: JP19900033807 19900216  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G01N21/35; G01N33/32  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:**To measure the amount of residual ink in pulp from which ink is removed simply and quickly by using the peak intensity of one or more specified wavelengths of differentiated spectrums obtained from light absorbing spectrums between the specified wavelengths.

**CONSTITUTION:**Ink has selective absorbing property for light having wavelengths in a region of 0.8 - 2.6 $\mu$ m (near infrared rays). The effect due to absorption of other components is less. Then, differentiated spectrums are obtained from the absorption spectrums of the light having the wavelengths in the wavelength range. Thus, gentle change due to the difference in surface property, the difference in colors and the like is erased, and the absorption peculiar to the component of the ink can be obtained. Each peak is proportional to the amount of the component, and the accurate determination of the quantity can be performed. Then, correlation between the absorbances of one or more spectrums of the specified wavelengths among certain near infrared rays or the peak intensities of the differentiated spectrums and the amount of the ink is obtained. The expression of the correlation is used, and the quantity of the ink is determined based on the absorbance or the peak intensity of an unknown sample.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-238345

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月24日

G 01 N 21/35  
33/32Z 7529-2G  
7906-2G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 残留インキの定量法

⑮ 特 願 平2-33807

⑯ 出 願 平2(1990)2月16日

⑰ 発 明 者 大 谷 慶 人 茨城県つくば市東光台5-13-1 株式会社日本紙バルブ  
研究所内  
⑰ 発 明 者 坂 本 和 彦 茨城県つくば市東光台5-13-1 株式会社日本紙バルブ  
研究所内  
⑰ 発 明 者 若 井 誠 茨城県つくば市東光台5-13-1 株式会社日本紙バルブ  
研究所内  
⑰ 出 願 人 株式会社日本紙バルブ 東京都中央区銀座4丁目7番5号  
研究所  
⑰ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外4名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

残留インキの定量法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 0.8～2.6 μmの間の波長の光吸収スペクトルより得られる微分スペクトルの1つ以上の特定波長の吸収ピーク強度を用いて残留インキを定量することを特徴とする、バルブまたは紙の残留インキの定量法。

(2) 微分スペクトルの1つ以上の特定波長のピーク強度を用いて重回帰分析法により相関関係を求めた後、その関係をもとに残留インキを定量することを特徴とする、請求項(1)記載の残留インキの定量法。

(3) 微分スペクトルの特定波長のピーク強度の比を用いて重回帰分析法により相関関係を求めた後、その関係をもとに残留インキを定量することを特徴とする、請求項(1)記載の残留インキの定量法。

(4) 2つ以上の特定波長の吸収ピーク強度を用

いることを特徴とする、請求項(1)から(3)までのいずれかに記載の残留インキの定量法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、古紙を再生処理する工程において、バルブまたは紙に残留するインキの量を知り、それに基づいて適切な脱インキ処理を行うための、残留インキの定量方法に関するものである。

(従来技術および課題)

現在、日本国内のバルブ原料の約50%は古紙に依存しており、今後とも、古紙再生利用は資源問題、環境問題などのために更に重要になっていくものと思われる。現在、段ボール古紙、新聞古紙はともに約80%以上の回収率を示し、前者は90%以上、後者は30～50%程度の配合率で再度もとの原紙に混入される。特に後者は、再生処理として脱インキ処理が施され、かなりのインキが浮上分離法あるいは洗浄法などにより分離される。脱インキ処理後のバルブの品質、特にバルブの白色度、異物斑点の量は、残留インキの量に

大きく依存している。近年、新聞古紙パルプを脱インキして中質紙グレード以上の紙に使用する傾向にあるが、高白色度、高清浄度を旨せば目指すほど、残留インキの量を少なくする必要性が大きくなって来る。

新聞紙印刷用に用いられるインキの組成は一般にカーボンブラック、有機系体質顔料、ロジン変成フェノール樹脂、アルキッド樹脂、植物油、鉱物油、添加剤などで構成されるが、細かい組成は製造メーカー毎に違ひ、印刷方式によっても全く異なる。従来、凸版印刷が主流であったが、近年オフセット印刷の比率が増加してきた。

後者用の印刷インキは前者のものに比べ樹脂あるいは植物油(特にアマニ油)を多く含み、脱インキされにくいことが知られている。そのために、脱インキ薬品の性能向上、使用量増加、機械的処理の併用などの対策が取られつつある。しかし、過度の処理を行えば、当然のことながら、原料パルプの収率、品質に大きな影響を及ぼす。したがって、最適な処理を施すには、残留インキの量を知

射率測定は簡便で迅速であるが、ベースのパルプの色に大きな影響を受けるために、正確な情報を得にくい。

アセチルブロマイド法はパルプを溶解させ、残留したインキ成分であるカーボンを比色法で定量するものであるが、操作が繁雑で、使用薬品の取扱いに危険性を伴う。

以上の様に、残留インキの定量法で十分に満足できるものがないのが現状であった。

しかし本発明者らは、残留インキの量を選択的にかつ容易に定量できる試験方法を開発することを目指し鋭意研究を進めてきた。この間、各種各別の脱インキパルプを用い、検討を重ねた結果、インキを定量できる方法として、インキが選択的な吸収を有し、その他の成分の吸収による影響の少ない波長光、すなわち0.8~2.6 $\mu$ の間(一般に近赤外領域という)の波長光を用いて比色定量することにより、脱インキパルプ中の残留インキの定量ができることを見だし、本発明に到った。

ることが不可欠であり、永年、古紙再生処理業界では残留インキの正確で簡便な定量法が切望されてきた。

現在までに提案された残留インキの定量法としては、画像解析法、アセチルブロマイド法(紙パルプ研究発表会要旨集24~27ページ、1984年)、湿式灰化法(紙パルプ協誌32巻、7号、52ページ、1978年)、可視光の反射率測定法(一般に457nm~700nmの波長光が用いられる)、鉄分測定法(紙パルプ研究発表会要旨集48~49ページ、1989年)などがあるが、最も一般的に使われているのは画像解析法、可視光の反射率測定法、アセチルブロマイド法である。

画像解析法はインキの形状を含めた多くの情報が得られるが、測定に長時間を要し、データのばらつきが大きく、かつ1 $\mu$ 以下のインキ粒子の測定はできない。一般に、脱インキ処理を進めるとインキ粒子は細粒化し、1 $\mu$ 以下のものが多く存在するようになるため、残留インキ量が少なくなってくると結果の信頼性が問題となる。可視光の反

(課題を解決するための手段)

すなわち本発明は、パルプもしくは紙中の残留インキの定量方法において、あらかじめインキ濃度の知られているパルプまたは紙の試料について、0.8~2.6 $\mu$ の間の吸収スペクトルより微分スペクトルを求め、その特定波長光のピーク強度を用いて重回帰分析法により相関関係を求めた後、その関係を用いて未知の試料を測定することの特徴とする、残留インキの定量方法を提供するものである。

以下に、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明において用いる測定光としては、波長0.8 $\mu$ から2.6 $\mu$ の範囲の波長光を使用する。この領域の光は一般に近赤外光と呼ばれるものであるが、近赤外領域の光は化合物に特有な吸収スペクトルを与え、化合物の同定、定量に用いることができることが知られている。しかし、スペクトルは複雑で一般に解析は困難である。

混合成分の非破壊測定を目的とした近赤外分光スペクトルでは、一般的な赤外吸収スペクトルで

見られるような鋭敏な吸収を得ることは難しく、吸収帯は各種成分の吸収が互いに影響しあったブロードなものになる。このように重なり合った吸収帯を持った吸収スペクトルの処理方法として、微分スペクトルの概念が用いられる。

本法によれば元のスペクトルを波長で微分して用いるので、複雑なスペクトルから表面性状の違い、あるいは色の違いなどによる緩やかな変化を消去することにより、インキ成分に特有の吸収を抽出することが可能である。特に、紙・バルブでは、対象とする試料によって表面性状、色が大きく異なるために有効である。元のスペクトルと同様に微分スペクトルの各ピークは成分量に比例するので、正確な定量が可能である。微分スペクトルは1次からn次まで求めることが可能であるが、一般に2次微分スペクトルが使われる。

1次微分スペクトルは、元の吸収スペクトルの変化率すなわちOD(optical density)の差(差吸光度)の変化をとらえたものである。2次微分スペクトルは、1次微分スペクトルの変化率であっ

よって、あらかじめ知られたインキ濃度を参照して相関式を求めることによって行う。

相関式は、一般に次のように表すことができる。

$$C_i = K_0 + K_1 \alpha_1 + K_2 \alpha_2 \cdots K_n \alpha_n$$

ここに、 $C_i$ はインキの濃度、 $K_0$ は係数、 $\alpha_n$ は、インキ成分について吸収の強い波長 $n$ における微分スペクトルのピーク強度〔OD(optical density)〕である。 $\alpha_n$ はまた、インキ成分についての吸収の強い波長 $n_1$ と、吸収の弱い波長 $n_2$ についてのピーク強度(OD)の比をとることもできる。

最適な相関式は用いる原料の違いに応じて異なり、そのつど求める必要がある。

本発明の方法によれば、0.98以上もの高い相関係数で、バルブや紙中のインキ濃度を測定することができる。

実際の古紙再生処理工場では、画像解析法、アセチルプロマイド法あるいは可視光の反射率をインキ量の指標にしているところが多いので、それらの手法と本発明法との高い相関を利用すること

で、元のスペクトルの吸収帯と位相が逆転する不都合はあるが、元のスペクトルの極大吸収は、2次微分スペクトルでも極大値として得られる。

微分スペクトルを得る方法としては、二波長分光光度計などの2つの掃引波長をずらし、光学的に微分スペクトルを得る方法と、全く数学的に微分を計算する方法とがあり、一般的には後者の方法がとられる。

本発明の特徴の1つは、インキの成分について特有の吸収を示し、定量の可能な波長光を選択することにある。ある波長域のスペクトルの吸光度もしくは微分スペクトルのピーク強度〔OD(optical density)〕とインキの量との相関を取り、得られた相関式を用いて未知の試料の吸光度もしくはピーク強度よりインキの量を定量する。測定に使用する波長は0.8～2.6 $\mu$ の範囲の近赤外光のうちの特定波長を使用する。使用する波長の数は1つ以上、好ましくは2つ以上、さらに好ましくは3つ以上である。

相関は、公知の統計的手法である重回帰分析に

により簡単な操作で、従来蓄積したデータをそのまま利用することができるようになった。

凸版印刷インキ、オフセット印刷インキの違いに関係なくインキ量との間に高い相関が得られ、これは他の測定法と大きく異なる点であり最大の特徴でもある。

次に、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

脱インキ程度の異なる数十種類の脱インキバルブを調製し、それぞれのバルブについて、画像解析法によりインキの面積率(残留インキ量に対応)を求めた。

次いで各バルブの近赤外スペクトルの2次微分スペクトルから、2.21、1.49、2.38および1.19 $\mu$ の4波長を選んで、それぞれのピーク強度(OD)を得た。これらとインキの面積率について重回帰分析法により次の相関式を得た。

$$\begin{aligned} \text{面積率} = & 1.35 - 85.4 \times (OD)_{2.21} - 205.1 \times (OD)_{1.49} \\ & - 254.1 \times (OD)_{2.38} + 130.2 \times (OD)_{1.19} \end{aligned}$$

注：(OD)<sub>n</sub>は波長 $n\mu$ のピーク強度

相関係数は0.96以上であった。

インキ量未知の数十種類の脱インキバルブ試料を用いて、上記の相関式より求めたインキ面積率の推定値と実測地との相関係数は、0.96以上で標準誤差は0.03であった。

#### 実施例 2

実施例1と同様のバルブについて、近赤外スペクトルの2次微分スペクトルから、1.64、1.52、2.25、2.04、2.14および1.83 $\mu$ の6波長を選んで、それぞれのピーク強度(OD)を得た。これらと画像解析法による面積率について、重回帰分析法により次の相関式を得た。

$$\begin{aligned} \text{面積率} = & 1.736 - 10.996 \times (OD)_{1.64/1.52} \\ & + 0.024 \times (OD)_{2.25/2.04} \\ & + 0.001 \times (OD)_{2.14/1.83} \end{aligned}$$

注：(OD)<sub>n<sub>1</sub>/n<sub>2</sub></sub>は、(波長 $n_1\mu$ のピーク強度/波長 $n_2\mu$ のピーク強度)

相関係数は0.97以上であった。

の量を変えて各シートに添加した。各シートの近赤外スペクトルを測定し、それぞれの2次微分スペクトルを測定した。

インキ量(%)と2次微分スペクトルのピーク強度(OD)との相関を取ったところ、2.31、1.26および1.56 $\mu$ の3波長を用いると、0.98以上の相関係数が得られた。

相関式は：

$$\begin{aligned} \text{インキ量} = & 1.84 - 208.4 \times (OD)_{2.31} \\ & - 506.4 \times (OD)_{1.26} \\ & - 62.5 \times (OD)_{1.56} \end{aligned}$$

#### 実施例 5

実施例4で使用した各シートについて、2.30、1.79、1.72、2.31、1.51および2.45 $\mu$ の6波長を用いて近赤外スペクトルを測定し、それぞれの2次微分スペクトルのピーク強度(OD)とインキ量(%)との相関を求めた。0.99以上の相関係数で次の相関式が得られた。

$$\begin{aligned} \text{インキ量} = & -0.80 - 0.12 \times (OD)_{2.30/1.79} \\ & + 1.58 \times (OD)_{1.72/2.31} \end{aligned}$$

#### 実施例 3

実施例1のバルブを用いてアセチルブロマイド法によりインキの濃度を測定し、その値と2次微分スペクトルのピーク強度(OD)との相関を求めた。2.13、1.14、1.53、1.80、1.15 $\mu$ の5波長を用いると、0.97の相関係数で次の相関式が得られた。

$$\begin{aligned} \text{測定値} = & 97.5 - 2.6 - 4 \times (OD)_{2.13/1.14} \\ & - 6.512 \times (OD)_{1.53/1.80} \\ & - 10.0 \times (OD)_{1.15/1.14} \end{aligned}$$

インキ量未知の数十種類の脱インキバルブ試料を用いて、上記の相関式より求めたアセチルブロマイド法による測定の推定値と実測地との相関係数は、0.97以上で、標準誤差は1.82であった。

#### 実施例 4

碎木バルブ(GP)、サーモメカニカルバルブ(TMP)および針葉樹晒クラフトバルブ(NBKP)の配合率の異なるバルブシートを多く作り、凸版新聞印刷インキあるいはオフセット新聞印刷インキ

$$+ 0.02 \times (OD)_{1.51/2.45}$$

この関係式を用いて、他の数種類のバルブシートのインキ量を測定したところ、推定値と実測値との相関係数は0.99以上で、標準誤差は0.02であった。インキの測定法としては、極めて精度の高い方法であるといえる。

#### 実施例 6

実施例5の試料について1次微分スペクトルの同じ6波長を選び、相関式を求めると、

$$\begin{aligned} \text{インキ量} = & -0.50 + 0.91 \times (OD)_{2.30/1.79} \\ & + 0.82 \times (OD)_{1.72/2.31} \\ & - 0.01 \times (OD)_{1.51/2.45} \end{aligned}$$

相関係数は0.98以上であった。

以上に示した実施例では、いずれも微分スペクトルとの相関を求めたが、元の近赤外スペクトルでもある程度の相関は得られる。しかし、現実の脱インキバルブでは、処理工程においてアルカリおよび漂白剤の使用、種々の分級を行うために、処理法の違いに応じてバルブの色あるいは表面性状の違いによる影響が大きい。微分を重ねるにつ

注：(OD)<sub>n</sub>は波長nμのピーク強度

相関係数は0.96以上であった。

インキ量未知の数十種類の脱インキバルブ試料を用いて、上記の相関式より求めたインキ面積率の推定値と実測地との相関係数は、0.96以上で標準誤差は0.03であった。

#### 実施例 2

実施例1と同様のバルブについて、近赤外スペクトルの2次微分スペクトルから、1.64、1.52、2.25、2.04、2.14および1.83μの6波長を選んで、それぞれのピーク強度(OD)を得た。これらと画像解析法による面積率について、重回帰分析法により次の相関式を得た。

$$\begin{aligned}\text{面積率} = & 1.736 - 10.996 \times (OD)_{1.64/1.52} \\ & + 0.024 \times (OD)_{2.25/2.04} \\ & + 0.001 \times (OD)_{2.14/1.83}\end{aligned}$$

注：(OD)<sub>n<sub>1</sub>/n<sub>2</sub></sub>は、(波長n<sub>1</sub>μのピーク強度/波長n<sub>2</sub>μのピーク強度)

相関係数は0.97以上であった。

の量を変えて各シートに添加した。各シートの近赤外スペクトルを測定し、それぞれの2次微分スペクトルを測定した。

インキ量(%)と2次微分スペクトルのピーク強度(OD)との相関を取ったところ、2.31、1.26および1.56μの3波長を用いると、0.98以上の相関係数が得られた。

相関式は：

$$\begin{aligned}\text{インキ量} = & 1.84 - 208.4 \times (OD)_{2.31} \\ & - 506.4 \times (OD)_{1.26} \\ & - 62.5 \times (OD)_{1.56}\end{aligned}$$

#### 実施例 5

実施例4で使用した各シートについて、2.30、1.79、1.72、2.31、1.51および2.45μの6波長を用いて近赤外スペクトルを測定し、それぞれの2次微分スペクトルのピーク強度(OD)とインキ量(%)との相関を求めた。0.99以上の相関係数で次の相関式が得られた。

$$\begin{aligned}\text{インキ量} = & -0.80 - 0.12 \times (OD)_{2.30/1.79} \\ & + 1.58 \times (OD)_{1.72/2.31}\end{aligned}$$

#### 実施例 3

実施例1のバルブを用いてアセチルブロマイド法によりインキの濃度を測定し、その値と2次微分スペクトルのピーク強度(OD)との相関を求めた。2.13、1.14、1.53、1.80、1.15μの5波長を用いると、0.97の相関係数で次の相関式が得られた。

$$\begin{aligned}\text{測定値} = & 97.5 - 2.6 - 4 \times (OD)_{2.13/1.14} \\ & - 6.512 \times (OD)_{1.53/1.14} \\ & - 10.0 \times (OD)_{1.80/1.15}\end{aligned}$$

インキ量未知の数十種類の脱インキバルブ試料を用いて、上記の相関式より求めたアセチルブロマイド法による測定の推定値と実測地との相関係数は、0.97以上で、標準誤差は1.82であった。

#### 実施例 4

碎木バルブ(GP)、サーモメカニカルバルブ(TMP)および針葉樹晒クラフトバルブ(NBKP)の配合率の異なるバルブシートを多く作り、凸版新聞印刷インキあるいはオフセット新聞印刷インキ

$$+ 0.02 \times (OD)_{1.51/2.45}$$

この関係式を用いて、他の数種類のバルブシートのインキ量を測定したところ、推定値と実測値との相関係数は0.99以上で、標準誤差は0.02であった。インキの測定法としては、極めて精度の高い方法であるといえる。

#### 実施例 6

実施例5の試料について1次微分スペクトルの同じ6波長を選び、相関式を求めると、

$$\begin{aligned}\text{インキ量} = & -0.50 + 0.91 \times (OD)_{2.30/1.79} \\ & + 0.82 \times (OD)_{1.72/2.31} \\ & - 0.01 \times (OD)_{1.51/2.45}\end{aligned}$$

相関係数は0.98以上であった。

以上に示した実施例では、いずれも微分スペクトルとの相関を求めたが、元の近赤外スペクトルでもある程度の相関は得られる。しかし、現実の脱インキバルブでは、処理工程においてアルカリおよび漂白剤の使用、種々の分級を行うために、処理法の違いに応じてバルブの色あるいは表面性状の違いによる影響が大きい。微分を重ねるにつ